

특2003-0093976

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01M 10/40

(11) 공개번호 특2003-0093976

(43) 공개일자 2003년12월11일

(21) 출원번호	10-2003-0033395
(22) 출원일자	2003년05월26일
(30) 우선권 주장	JP-P-2002-00157134 2002년05월30일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시키가이샤 오하라 일본국 카나가와켄 사가미하라시 오아마 1-15-30
(72) 발명자	인다야스시 일본국카나가와켄사가미하라시오아마1-15-30가부시키가이샤오하라내 오하라가즈오 일본국카나가와켄사가미하라시오아마1-15-30가부시키가이샤오하라내 우치야마데쓰오 일본국도쿄도교가네이시촌쵸6-5-3-206 멘도모리노부 일본국나가노켄스자카시가류1-4-8
(74) 대리인	박종길, 김재만

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이온 2차 전지

요약

본 발명은, 플러스극, 마이너스극 및 고체 전해질을 구비하고, 계면 저항이 작으므로 전지 용량도 높고, 또 충방전 사이클 특성도 양호하며, 장기적으로 안정되게 사용할 수 있는 리튬 이온 2차 전지에 관한 것이다.

본 발명은, 고체 전해질-플러스극의 계면, 및/또는 고체 전해질-마이너스극의 계면에, 미세 파이버로 이루어지는 완충층이 형성되어 있는 리튬 이온 2차 전지로서, 상기 플러스극은 직접 고체 전해질과 접하지 않고 상기 완충층을 통하여 배치되고, 상기 마이너스극은 직접 고체 전해질과 접하지 않고 상기 완충층을 통하여 배치되어 있다. 상기 완충층은 직경 0.5 내지 1000nm의 카본 파이버로 이루어지고, 유기 액체가 함침되어 있다. 상기 고체 전해질의 표면은 텍스처 가공이 행해지고, 상기 텍스처 가공된 표면이 상기 완충층과 접한다. 상기 고체 전해질은 리튬 이온 전도성 유리 세라믹이다.

대표도

도1

색인어

리튬 이온, 2차 전지, 고체 전해질, 파이버층, 유기 액체, 카본 파이버.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1, 2의 리튬 이온 2차 전지의 내부 구조를 나타낸 단면 설명도이다.

도 2는 실시예 2 및 비교예 2에서 얻어진 리튬 이온 2차 전지 각각의 충방전 사이클에 따른 방전 용량의 변화를 나타낸 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 고체 전해질을 이용한 리튬 이온 2차 전지에 관한 것이다

종래부터, 리튬 이온 2차 전지에 있어서의 전해액으로서, 일반적으로 비수계(非水系)의 전해액이 사용되어 왔지만, 근년, 이와 같이 액체가 중심인 전해액으로 바뀌어, 고분자로 구성된 폴리머 전해질을 이용한 리튬 이온 2차 전지가 주목받게 되었다.

즉, 이와 같이 폴리머 전해질을 이용한 리튬 이온 2차 전지에 있어서는, 폴리머 전해질 중에 액체의 전해액이 유지되므로, 누액이 없고, 부식성도 적고, 리튬 석출(덴드라이트)의 발생에 의한 전극의 쇼트를 막고, 또 전지의 구조가 간단하여 그 조립에서도 용이하게 되는 등의 이점이 있었다.

여기서, 이러한 폴리머 전해질은 전해액과만 비교하여, 리튬 이온의 도전성이 낮기 때문에, 이 폴리머 전해질의 두께를 얇게 하는 것이 행해지게 되었다. 그러나, 이와 같이 폴리머 전해질을 얇게 했을 경우 기계적 강도가 낮아져, 전지의 제작시에 이 폴리머 전해질이 파괴되어, 플러스극과 마이너스극이 단락되기 쉽다고 하는 문제가 있었다.

그래서, 종래에 있어서는, 일본국 특개평6(1994)-140052호공보 등에 개시된 바와 같이, 겔상 전해질 중에 알루미나 등의 무기 산화물을 첨가하여 복합 전해질로 하고, 기계적 강도를 향상시키는 것이 제안되었다. 알루미나 이외에도 실리카나 알루미나 리튬 등의 무기 산화물이 제안되어 있다.

그러나, 알루미나 등의 무기 산화물을 전해질 중에 첨가시키면, 복합 전해질에 있어서의 리튬 이온의 도전성이 크게 저하되는 문제가 있다. 또 이 복합 전해질을 구비한 리튬 이온 2차 전지에 있어서 충방전을 반복하여 행하면, 전해질과 상기의 무기 산화물이 반응하여, 리튬 이온 2차 전지에 있어서의 충방전 사이클 특성이 크게 저하되어 버리는 등 문제가 있었다.

또, 안전성의 면으로부터 전해액을 전혀 사용하지 않는 고체 전해질 전지도 많이 제안되어 있다. 그러나, 이 경우 구성되어 있는 플러스극, 마이너스극 및 전해질이 모두 고체이므로, 전해액을 사용한 전지와 비교하여 플러스극-전해질의 계면 또는 마이너스극-전해질의 계면에서의 전기 화학적 저항이 크다. 그러므로, 계면에서의 임피던스가 크고, 분극을 일으키기 쉬워, 고용량·대출력의 전지가 실현되기 어렵다고 하는 문제가 있었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 리튬 이온 2차 전지에 있어서의 상기와 같은 문제를 해결하는 것을 과제로 하는 것이며, 고체 전해질을 사용한 경우에 있어서도, 계면 저항이 작기 때문에 전지 용량도 높고, 또 충방전 사이클 특성도 양호하여, 장기적으로 안정되게 사용할 수 있는 리튬 이온 2차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명자 등은, 리튬 이온 2차 전지 용도로서 여러가지 재료에 대해 상세하게 실험한 결과, 고체 전해질-플러스극의 계면, 또는 고체 전해질-마이너스극의 계면에 미세 파이버층을 형성함으로써, 계면에 양호한 전기 화학적 접합을 얻을 수 있고, 이들을 사용한 리튬 이온 2차 전지는, 종래의 고체 전해질형 전지와 비교하여, 출력 용량이 높고, 충방전 사이클 특성도 현저하게 향상되었다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 플러스극, 마이너스극 및 고체 전해질을 구비하는 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 고체 전해질-플러스극의 계면, 및/또는 고체 전해질-마이너스극의 계면에, 파이버층이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 고체 전해질-플러스극, 또는 고체 전해질-마이너스극의 계면에, 파이버층을 형성함으로써, 계면에 양호한 전기 화학적 접합을 얻을 수 있는 것 외에, 전극 활물질과 접촉함으로써 활물질 자체의 내부 저항의 감소나, 카본 파이버 자체가 리튬을 흡장(吸藏)하여 카본 파이버층이 활물질을 보조한다고 하는 결과를 얻을 수 있다. 또한 미세 카본 파이버는 보액성(保液性)이 높으므로, 종래의 리튬 이온 2차 전지 등에서 사용되고 있는 비수계 유기 전해액을 함침시키는 것이 가능해진다. 따라서, 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 출력이 높고, 충방전 사이클 특성도 향상되고, 또한 그 높은 보액성이기 때문에, 종래의 전지와 같이 액 누출의 염려가 없는 안전성이 높은 전지로 된다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 파이버층에는 유기 액체가 함침되어 있는 것이 바람직하다. 유기 액체가 함침된 경우에는, 고체 전해질 표면의 보액성도 향상되므로, 고체 전해질-전극간의 전기 화학적 접합 강도가 커지고, 이것을 사용한 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는 계면 저항을 작게 억제할 수 있다. 또, 여기서 사용하는 유기 액체로는 유기 전해액을 사용할 수 있고, 고체 전해질인 복합 전해질에 함침된 유기 전해액을 겸용할 수도 있다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 플러스극은 직접 고체 전해질과 접하지 않고, 파이버층을 통하여 배치되어 있는 것이 바람직하다. 마이너스극도 직접 고체 전해질과 접하지 않고, 파이버층을 통하여 배치되어 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 사용하는 파이버로서는, 직경 0.5~1000nm의 카본 파이버를 사용할 수 있다. 또, 카본 파이버를 밀드화함으로써, 고체 전해질이나 활물질에의 접촉 면적의 증가에 의한 계면 저항의 감소, 리튬 흡장면의 증가에 따른 고용량화를 얻을 수 있다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서는, 고체 전해질의 표면은 텍스처 가공이 행해지고, 텍스처 가공된 표면이 파이버층과 접하는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 고체 전해질 표면의 비표면적이 증대되고, 플러스극 또는 마이너스극과의 계면에 형성되는 파이버층과의 접합 강도가 커진다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 고체 전해질에는 리튬 이온 전도성을 가지는 결정 또는 유리를 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 리튬 이온 전지에 사용하는 고체 전해질은 얇은 쪽이 리튬 이온의 이동거리가 짧기 때문에 고출력의 전지를 얻을 수 있고, 또 단위 체적당의 전극 면적을 넓게 확보할 수 있기 때문에 고용량의 전지를 얻을 수 있다. 그래서, 본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 고체 전해질의 두께는

300 $\mu$ m이하가 바람직하다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지의, 충방전시에 있어서의 리튬 이온의 이동성은, 고체 전해질의 리튬 이온 전도도 및 리튬 이온 수율(輸率)에 의존한다. 따라서, 이 고체 전해질의 이온 전도도는,  $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  이상인 것이 바람직하고,  $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  이상인 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 고체 전해질에는 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스 또는 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스를 함유한 복합 전해질을 사용할 수 있다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 고체 전해질에는, 모유리가  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 조성이며, 이 유리를 열처리하여 결정화시켜, 그 때의 주결정상이  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )인 것을 특징으로 하는 유리 세라믹스를 사용할 수 있다. 바람직하게는,  $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $0 < y \leq 0.6$ 이다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 고체 전해질로서 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스와 고분자의 복합 전해질을 사용할 수 있다. 복합 전해질을 구성하는 고분자는, 전지로서 사용했을 때의 체적 당의 전지 용량을 크게 할 수 있고, 가요성을 가지고 여러가지 형상으로 성형이 가능한 점으로부터, 유리 세라믹스를 복합했을 때에 시트형으로 하는 것이 바람직하다. 복합 전해질을 구성하는 고분자 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 폴리 테트라 플루오르 에틸렌, 폴리 글로로트리 플루오르 에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 불소 수지, 폴리아미드류, 폴리에스테르류 폴리 아크릴레이트 등의 고분자 재료나, 이들을 구조 단위로써 가지는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 또 리튬염 등을 첨가하고, 리튬 이온 전도성을 부가시킨 고분자 재료를 사용하면, 복합 전해질의 이온 전도성도 높아지므로, 보다 바람직하다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 고체 전해질이 유리 세라믹스만과 같은 모든 고체 전해질의 경우만이 아니고, 유리 세라믹스와 고분자의 복합 전해질로 이루어지는 경우와 같은, 어느 정도 유연성이 있는 고체 전해질의 경우에도, 고체 전해질의 계면에 파이버층을 형성하여 얻을 수 있는 효과는 크다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 고체 전해질을 구성하는 복합 전해질은, 유리 세라믹스 분말과 고분자를 함유한 복합물이며, 이온 전도도가  $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  이상이 되도록 제작한 복합 전해질을 사용할 수 있다.

상기 복합 전해질에 함유시키는 높은 이온 전도도를 가지는 리튬 이온 전도성의 유리 세라믹스 분체(粉體)로서는, 상기의 리튬 이온 전도성의 유리 세라믹스를 분쇄한 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 플러스극 집전체로서의 알루미늄 박 등에 플러스극 활물질로서의 전이 금속 산화물을 함유하는 재료를 형성한 것을, 플러스극으로 할 수 있다. 또, 본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 플러스극은, 플러스극 활물질, 도전제 및 결합제를 유기 액체 중에 혼합하고, 이 혼합물을 캐스팅에 의해 플러스극 집전체 상에 도포한 후 건조시켜 시트형으로 하여 제작할 수도 있다. 본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 플러스극에 사용하는 플러스극 활물질 재료로서는, 리튬의 흡장, 방출이 가능한 전이 금속 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면, 망간, 코발트, 철, 니켈, 바나듐, 니오브, 몰리브덴, 티탄 등의 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는 산화물을 사용할 수 있다. 또, 리튬을 함유하고 있지 않는 재료를 마이너스극 활물질로 사용하는 경우는, 리튬 함유 전이 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 도전제로서는 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙, 카본 블랙 등의 전기 전도성 재료를 사용할 수 있다. 결합제로서는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 불소계 수지나 그 외 열가소성 수지, 고무 탄성을 가지는 폴리머 등의 유기물을 사용할 수 있다.

또, 본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 마이너스극 집전체로서의 동박 등에 마이너스극 활물질로 함유하는 재료를 형성한 것을, 마이너스극으로 할 수 있다. 또, 마이너스극 활물질 및 결합제를 유기 액체 중에 혼합, 또는 미리 결합제와 유기 액체를 혼합한 것과 마이너스극 활물질을 혼합한다. 이 혼합물을 캐스팅에 의해 마이너스극 집전체 상에 도포한 후 건조시켜 시트형으로 한 것을, 마이너스극으로 할 수도 있다. 본 발명의 리튬 이온 2차 전지의 마이너스극에 사용하는 마이너스극 활물질 재료로서는, 금속 리튬이나 리튬-알루미늄 합금, 리튬-인듐 합금 등 리튬의 흡장, 방출이 가능한 금속이나 합금, 티탄이나 바나듐 등의 전이 금속 산화물, 흑연이나 활성탄, 페소페이즈 피치 탄소 섬유 등의 탄소계의 재료를 사용할 수 있다. 결합제로서는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 불소계 수지나 그 외 열가소성 수지, 고무 탄성을 가지는 폴리머 등의 유기물을 사용할 수 있다.

또, 플러스극-고체 전해질, 및/또는 마이너스극-고체 전해질의 계면에 형성 되는 파이버층은, 각각의 전극과 고체 전해질 간의 접촉성을 높이기 위한 완충층으로서 구비한다. 고체끼리의 접촉에서는, 유효 접촉 면적이 충분히 취해지지 않으므로, 고체 계면은 큰 저항층으로 된다. 그래서, 계면에 접촉 면적을 넓힐 목적으로 하여 미세 카본 파이버층을 삽입함으로써, 이들의 저항을 억제할 수 있다. 이 카본 파이버층은, PC(Propylene carbonate) 등의 유기 액체에 카본 파이버를 분산시켜 전극 상에 도포하고, 건조시킴으로써 얻을 수 있다. 분산시킨 것을 인쇄하는 것에 의해 얻을 수 있다. 또한, 판지를 만드는 요령으로 시트형으로 하여 전극에 접합시킬 수도 있다. 이 경우, 시트 내에 면과 수직인 파이버가 존재하고 있으면, 전극이나 전해질과의 접촉성이 양호해지므로, 보다 바람직하다. 파이버층은 얇은 쪽이 전하 이동 저항이 작기 때문에, 카본 파이버층의 두께는 20 $\mu$ m이하가 바람직하고, 10 $\mu$ m이하가 보다 바람직하다. 또, 이 카본 파이버층에 현재의 리튬 이온 2차 전지로 사용되고 있는 것 같은 유기 전해액을 함침시킴으로써, 계면의 접촉 저항을 큰 폭으로 억제할 수 있다.

동시에 접착 강도도 향상되고, 전지의 충방전에 있어서의 전극의 체적 변화나 온도에 의한 열팽창 변화에 의한 박리나 크랙의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 고성능·장수명의 리튬 이온 2차 전지를 실현할 수 있다.

여기서, 카본 파이버는, 아크법이나 레이저 아브레이션법, 기상 성장법 등으로 제조된 직경 0.5~1000nm의 섬유형 카본을 사용할 수 있고, 또한 바람직하게는 직경 1.0~200nm이다. 또, 함침시키는 유기 전해액을 구성하는 용질로서는, 예를 들면  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$  등의

1) 염을 전해질로서 사용할 수 있다. 용매로서는, EC(Ethylene carbonate), PC(Propylene carbonate), BC(butylene carbonate), GBL( $\gamma$ -Butyrolactone) 등의 고비점(高沸點) 용매에, DME(1,2-Dimethoxyethane), MF(Methyl formate), MA(Methyl acetate), MP(Methyl propionate), DMC(Dimethyl carbonate), EMC(Ethyl methyl carbonate), DEC(Diethyl carbonate) 등의 저비점 용매를 적당히 혼합하여 사용할 수 있다.

여하, 본 발명에 관한 리튬 이온 2차 전지에 대해, 구체적인 실시예를 들어 설명하는 동시에, 비교예를 들어 이 실시예에 관한 고체 전해질과 마이너스극 및 플러스극 간에 카본 피버를 사용한 리튬 이온 2차 전지가 우수한 점을 분명히 한다. 그리고, 본 발명은 아래와 같은 실시예에 나타낸 것에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적당히 변경하여 실시할 수 있는 것이다.

#### [실시예 1]

(리튬 이온 전도성 유리 세라믹스의 제작)

$\text{Li}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{Si}_3\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $0 < y \leq 0.6$ )의 결정이 석출하도록  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 각 원료를 혼합한 후, 용융하고, 스테인레스의 롤러로 잡아늘려서 유리를 얻었다. 이 유리를 결정화하여, 목적으로 하는 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스(고체 전해질)를 얻었다. 석출한 결정상은 분말 X선 회절법에 의해,  $\text{Li}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{Si}_3\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 가 주결정상인 것이 확인되었다. 이 얻어진 유리 세라믹스의 임피던스 측정의 결과, 25 °C의 실온에 있어서의 이온 전도도는,  $1.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다.

(플러스극의 제작)

플러스극 재료(플러스극 활물질)인 시판되는 코발트산 리튬  $\text{LiCoO}_2$  (평균 입경 5  $\mu\text{m}$ )와, 도전제인 아세탈렌 블랙과, 결합제인 폴리비닐리덴 플루오라이드를 82:10:8의 질량비로 아세톤을 사용하여 혼합했다. 이 혼합물을 캐스팅에 의해 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 시트인 플러스극 집전체 상에 두께가 약 80  $\mu\text{m}$ 로 되도록 도포한 후, 건조시켜 시트형의 플러스극을 제작했다.

(마이너스극의 제작)

마이너스극 재료(마이너스극 활물질)인 시판의 흑연 분말(평균 입경 10  $\mu\text{m}$ )와, 결합제인 폴리비닐리덴 플루오라이드와를 92:8의 질량비로 아세톤 용매를 사용하여 혼합했다. 이 혼합물을 캐스팅에 의해 마이너스극 집전체인 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 동시트 상에 두께가 약 50  $\mu\text{m}$ 로 되도록 도포한 후, 건조시켜 시트형의 마이너스극을 제작했다.

(유기 전해액의 조제)

EC(Ethylene carbonate)와 DMC(Dimethyl carbonate)를 50:50의 질량비로 혼합한 용매에  $\text{LiBF}_4$ 를 1mol/L의 농도로 용해하여, 유기 전해액을 조제했다.

(파이버층의 제작)

직경 약 150 nm, 길이 약 10  $\mu\text{m}$ 의 카본 피버를, PC(Propylene carbonate) 중에 초음파 분산시켰다. 이 카본 피버 분산 용액을 상기에서 제작한 플러스극 및 마이너스극의 활물질면에 각각 도포하고, 진공 건조시켜 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 파이버층을 형성했다.

(전지의 조립)

리튬 이온 전도성 유리 세라믹스를 잘라 내어, 그 양면을 #1500의 연마용 입자로 연삭하고, 텍스처 처리했다. 텍스처 처리한 면이, 플러스극 또는 마이너스극에 도포된 파이버층과 접하도록, 상기 파이버층을 형성한 플러스극 및 마이너스극에 상기 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스를 끼워넣고, 프레스하여 접착시켰다. 이것을 상기에서 조제한 유기 전해액에 10분간 침지하여 카본 파이버층에 전해액을 함침시키고, 도 1에 나타난 구조의 리튬 이온 2차 전지를 조립했다. 도 1에 있어서, 1은 플러스극 집전체, 2는 플러스극, 3은 파이버층, 4는 고체 전해질, 5는 마이너스극, 6은 마이너스극 집전체이다. 플러스극 및 마이너스극의 집전체(1), (6)에 리드선을 달아 30 °C에 있어서 정전류로 충방전 사이클 시험을 행했다. 충방전 시험은, 충전 중지(終止) 전압 4.2V, 방전 중지 전압 3.0V, 충방전 전류 밀도 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로서 방전 용량의 사이클 특성을 측정했다.

[비교예 1]

파이버층을 형성하지 않은 점을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지를 조립하여, 실시예 1과 같은 조건으로 충방전 사이클 시험을 행했다.

실시예 1과 비교예 1의 1, 50, 300 사이클째의 방전용량을 표 1에 나타냈다.

[표 1]

	방전용량 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )		
	1사이클째	50사이클째	300사이클째
실시예 1	2.9	2.7	2.2
비교예 1	2.4	1.9	0.8

표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 실시예 1의 리튬 이온 2차 전지는, 파이버층을 가지지 않는 비교예 1의 리튬 이온 2차 전지에 비해, 분명하게 용량이 큰 것을 알 수 있다. 또한, 충방전에 따른 사이클 열화도 적

고, 우수한 전기 성능을 가지고 있었다

[실시예 2]

(리튬 이온 전도성 유리 세라믹스를 함유한 복합 전해질의 제작)

분해한 유리 세라믹스 분말과  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 를 첨가한 폴리에틸렌 옥사이드를 혼합하고, 압연하고, 진공 건조를 행하여, 두께  $30\mu\text{m}$ 의 복합 전해질(고체 전해질)을 얻었다. 이 얻어진 복합 전해질의 임피던스 측정의 결과,  $25^\circ\text{C}$ 의 실온에 있어서의 이온 전도도는,  $1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이었다.

(플러스극 및 마이너스극의 제작, 및 유기 전해액의 조제)

실시예 1과 마찬가지로, 플러스극 및 마이너스극을 제작하고, 및 유기 전해액을 조제했다.

(파이버층의 제작)

실시예 1과 마찬가지로, 플러스극 및 마이너스극의 활물질면에 각각 파이버층을 형성하였다.

(전지의 조립)

상기 복합 전해질을 잘라내어, 플러스극/파이버층/복합 전해질/파이버층/마이너스극이 되도록, 상기 파이버층을 형성한 플러스극 및 마이너스극에 상기 복합 전해질을 끼워넣어, 더블 롤러 라미네이티에 의해 집착하고, 실시예 1과 마찬가지로 조제한 유기 전해액에 10분간 침적하여 카본 파이버층에 전해액을 함침시켜, 도 1에 나타난 구조의 셀을 제작했다. 플러스극 및 마이너스극의 집전체에 리드선을 장착하고,  $30^\circ\text{C}$ 에 있어서 정전류로 총방전 사이클 시험을 행했다. 이 시험에서는, 충전 중지 전압  $4.2\text{V}$ , 방전 중지 전압  $3.0\text{V}$ , 총방전 전류 밀도  $1\text{mA/cm}^2$ 로 하고, 전지의 방전 용량을 측정했다.

[비교예 2]

파이버층을 형성하지 않은 점을 제외하고, 실시예 2와 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지를 조립하여 실시예 2와 같은 조건으로 총방전 사이클 시험을 행했다.

실시예 2와 비교예 2의 리튬 이온 2차 전지에 대해, 1, 50, 300사이클째의 방전 용량을 표 2에 나타냈다. 또, 각각의 리튬 이온 2차 전지의 총방전 사이클에 따른 방전 용량의 변화를 도 2에 나타냈다.

[표 2]

	방전용량 ( $\text{mAh/cm}^2$ )		
	1사이클째	50사이클째	300사이클째
실시예 2	3.2	3.1	2.7
비교예 2	2.8	2.4	1.8

표 2 및 도 2로부터 명백한 바와 같이, 본 실시예 2의 리튬 이온 2차 전지는, 파이버층을 형성하고 있지 않은 비교예 2의 리튬 이온 2차 전지에 비해, 용량이 크다. 또한 총방전에 따른 사이클 열화도 적고, 우수한 전기 성능을 가지고 있었다.

[실시예 3]

실시예 2와 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지를 조립하여 같은 조건에서 총방전 사이클 시험을 온도를 변화시켜 행했다. 시험 온도는,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ 의 각 온도에서 행했다.

[비교예 3]

비교예 2와 마찬가지로 파이버층을 형성하지 않은 리튬 이온 2차 전지를 조립하여 실시예 3과 같은 조건으로 총방전 사이클 시험을 온도를 변화시켜 행했다.

실시예 3 및 비교예 3의 리튬 이온 2차 전지에 대해, 각 온도에 있어서의 1, 50, 300 사이클째의 방전 용량을 표 3에 나타냈다.

[표 3]

		방전용량 ( $\text{mAh/cm}^2$ )		
	시험온도	1사이클째	50사이클째	300사이클째
실시예 3	$-20^\circ\text{C}$	2.7	2.3	1.7
	$0^\circ\text{C}$	3.0	2.7	2.0
	$60^\circ\text{C}$	3.4	3.2	2.8
	$80^\circ\text{C}$	3.5	3.2	2.4

비교예 3	-20℃	2.3	1.9	1.2
	0℃	2.5	2.1	1.5
	60℃	3.0	2.5	1.5
	80℃	3.2	2.3	1.2

표 3으로부터 명백한 바와 같이, 본 실시예 3의 리튬 이온 2차 전지는, -20 ° C로부터 80 ° C까지의 매우 넓은 온도 범위에 있어서, 파이버층을 형성하고 있지 않은 비교예 3에 비해 용량이 크다. 또한 충방전에 따른 사이클 열화도 적고, 우수한 전지 성능을 가지고 있었다.

[실시예 4]

실시예 2와 마찬가지로 리튬 이온 2차 전지를 조립하여 같은 조건에서 충방전 사이클 시험을 충방전의 레이트를 변화시켜 행했다. 시험한 충방전 전류 밀도는, 실시예 2와 비교하여, 3배인 3mA/cm<sup>2</sup>로 행했다.

[비교예 4]

비교예 2와 마찬가지로, 파이버층을 형성하지 않은 리튬 이온 2차 전지를 조립하여 실시예 4와 같은 조건으로, 충방전 사이클 시험을 충방전의 레이트를 변화시켜 행했다.

실시예 4 및 비교예 4의 리튬 이온 2차 전지에 대하여, 1, 50, 300사이클째의 방전 용량을 표 4에 나타냈다.

[표 4]

	충방전밀도	방전용량 (mAh/cm <sup>2</sup> )		
	mA/cm <sup>2</sup>	1사이클째	50사이클째	300사이클째
실시예 4	3	3.2	2.8	2.2
비교예 4	3	2.8	2.2	1.1

표 4로부터 명백한 바와 같이, 본 실시예 4의 전지는, 파이버층을 형성하고 있지 않은 비교예 4에 비해 용량이 크다. 또한 충방전에 따른 사이클 열화도 적고, 급속 충방전에 있어서도 우수한 전지 성능을 가지고 있었다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 계면에 양호한 전기 화학적 접합을 얻을 수 있던 결과, 출력·용량이 높고, 충방전 사이클 특성도 현저하게 향상되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

플러스극, 마이너스극 및 고체 전해질을 구비하는 리튬 이온 2차 전지에 있어서,

고체 전해질-플러스극의 계면, 및/또는 고체 전해질-마이너스극의 계면에, 파이버층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플러스극은 직접 고체 전해질과 접하지 않고 상기 파이버층을 통하여 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 마이너스극은 직접 고체 전해질과 접하지 않고 상기 파이버층을 통하여 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 파이버층에는 유기 액체가 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 파이버층은 직경 0.5~1000nm의 카본 파이버로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질의 표면은 텍스처 가공이 행해지고, 상기 텍스처 가공된 표면이 상기 파이버층과 접하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 리튬 이온 전도성을 가지는 결정 또는 유리를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고체 전해질은 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 고체 전해질은 리튬 이온 전도성 유리 세라믹스와 고분자와의 복합 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

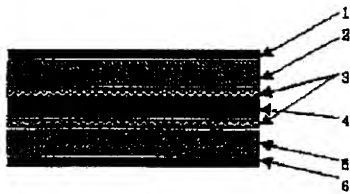
청구항 10

제7항에 있어서,

상기 고체 전해질은 두께가 300  $\mu\text{m}$  이하, 이온 전도도가  $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지.

도면

도면1



도 2

